

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-42574

(P2002-42574A)

(43) 公開日 平成14年2月8日(2002.2.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコト [*] (参考)	
H 0 1 B	7/295	C 0 8 K	3/22	4 J 0 0 2
C 0 8 K	3/22		5/13	5 G 3 1 5
	5/13		5/36	
	5/36		5/372	
	5/372	C 0 8 L	23/08	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2000-219732(P2000-219732)

(22) 出願日 平成12年7月19日(2000.7.19)

(71) 出願人 000005290

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 橋本 大

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

(72) 発明者 西口 雅己

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

(74) 代理人 100076439

弁理士 飯田 敏三

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 絶縁電線

(57) 【要約】

【課題】 電子・電気機器の内部配線に使用され、優れた難燃性、引張特性および電気特性と、UL150℃の加熱老化試験規格に合格する高い耐熱性を有し、かつ、埋立、焼却などの廃棄時において、重金属化合物の溶出や、多量の煙、腐食性ガスの発生がない絶縁電線を提供する。

【解決手段】 エチレン・酢酸ビニル共重合体を含有するベース樹脂100質量部に対し金属水和物150～300質量部、フェノール系酸化防止剤1～6質量部及びチオエーテル系酸化防止剤12～30質量部を含有し、該ベース樹脂の酢酸ビニル含有量が40質量%以上である組成物の架橋体で導体が被覆されている絶縁電線。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エチレン・酢酸ビニル共重合体を含有するベース樹脂 100 質量部に対し金属水和物 150～300 質量部、フェノール系酸化防止剤 1～6 質量部及びチオエーテル系酸化防止剤 12～30 質量部を含有し、該ベース樹脂の酢酸ビニル含有量が 40 質量%以上である組成物の架橋体で導体が被覆されていることを特徴とする絶縁電線。

【請求項 2】 前記組成物が、ベース樹脂 100 質量部に対し 12 質量部以下のベンゾイミダゾール系酸化防止剤を含有することを特徴とする請求項 1 記載の絶縁電線。

【請求項 3】 前記組成物が、ベース樹脂中にその 30 質量%以下のエチレン・アクリルゴムを含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の絶縁電線。

【請求項 4】 前記金属水和物がシランカップリング剤で表面処理されていることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の絶縁電線。

【請求項 5】 前記金属水和物が水酸化マグネシウムであることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の絶縁電線。

【請求項 6】 前記エチレン・酢酸ビニル共重合体の 20 質量%以上が共重合体の構成成分としての酢酸ビニル成分を 3 つ以上連続して有する構造のエチレン・酢酸ビニル共重合体であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の絶縁電線。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気・電子機器の内部配線に使用される絶縁電線に関するものであり、優れた難燃性、引張特性および耐熱性を有し、かつ、埋立、焼却などの廃棄時において、重金属化合物の溶出や、多量の煙、腐食性ガスの発生がない絶縁電線に関する。

【0002】

【従来の技術】電気・電子機器の内部配線に使用される絶縁電線には、難燃性、引張特性、耐熱性など種々の特性が要求されており、その被覆材料としては、ポリ塩化ビニル (PVC) コンパウンドや分子中に臭素原子や塩素原子を含有するハロゲン系難燃剤を配合したポリオレフィンコンパウンド、および、これらの架橋体を使用されている。近年、このような被覆材料を用いた絶縁電線を適切な処理をせずに廃棄した場合に起こる種々の問題が提起されている。例えば、埋立廃棄した場合には、被覆材料に配合されている可塑剤や重金属安定剤の溶出、また、焼却廃棄した場合には、多量の腐食性ガスの発生などという問題が起こる。このため、有害な重金属や腐食性のハロゲン系ガスなどの発生がないノンハロゲン難燃材料で電線を被覆する技術の検討が盛んに行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】電気・電子機器の内部配線に使用される絶縁電線に要求される特性 (難燃性、引張特性、耐熱性など) は、UL (Reference Standard for Electrical Wires, Cables, and Flexible Cords)、JIS などで規定されており、要求される特性の中では、難燃性と引張特性の両立が難しいことが知られている。ノンハロゲン難燃材料を被覆した絶縁電線で難燃性と引張特性を両立させようとする場合には、難燃剤である金属水和物以外に難燃助剤として赤リンを配合した組成物を被覆材料とする方法がある。しかし、現行の電気・電子機器の配線においては、その種類や接続部を区別することを目的として、絶縁電線の表面に印刷を行ったり、数種類の色に着色した材料で被覆したりする。被覆材料に赤リンを配合した場合、赤リンの発色のため白色をはじめとする任意の色に着色することができず、また、表面の印刷が識別できなくなるという問題が発生する。

【0004】近年、赤リンを使用しない方法として、酢酸ビニル、アクリル酸エステルなどの極性基の含有量を増加させたエチレン系共重合体にシランカップリング剤で表面処理された金属水和物を多量に配合した組成物の架橋体で、導体を被覆する方法が提案されている。

【0005】上記方法においても行われている、導体を被覆する組成物の電子線架橋法や化学架橋法などによる架橋は、その耐熱性を向上させるものとして利用されている。特に、UL 125℃ (158℃×168 時間後、引張強度残率 70%以上、引張伸び残率 65%以上)、UL 150℃ (180℃×168 時間後、引張強度残率 70%以上、引張伸び残率 65%以上) などの厳しい加熱老化試験規格に合格する絶縁電線とするためには、架橋するだけでなく、アミン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤などのラジカル連鎖禁止剤と、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤などの過酸化分解剤を併用することによる相乗効果で、その耐熱性を向上させる方法がとられている。ポリオレフィンにハロゲン系難燃剤を配合した組成物の架橋体を被覆した難燃絶縁電線においても、UL 125℃や UL 150℃などの加熱老化試験規格に合格するものとするためには、ラジカル連鎖禁止剤と過酸化分解剤を併用する方法がとられている場合が多い。しかしながら、酢酸ビニル、アクリル酸エステルなどの極性基の含有量を増加させたエチレン系共重合体にシランカップリング剤で表面処理された金属水和物を多量に配合した組成物の架橋体を被覆したノンハロゲン難燃絶縁電線においては、上記のポリオレフィンにハロゲン系難燃剤を配合した組成物の架橋体を被覆した難燃絶縁電線と同様に、ラジカル連鎖禁止剤と過酸化分解剤を併用しても、UL 125℃の加熱老化試験規格に合格するものは得られるが、UL 150℃の加熱老化

試験規格に合格するものとしてできない。本発明は、この問題を解決した絶縁電線に関するものであり、電子・電気機器の内部配線に使用され、優れた難燃性、引張特性、耐熱性および電気特性を有し、かつ、埋立、焼却などの廃棄時において、重金属化合物の溶出や、多量の煙、腐食性ガスの発生がない絶縁電線を提供するのである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、以下の発明により達成された。

(1) エチレン・酢酸ビニル共重合体を含有するベース樹脂100質量部に対し金属水和物150～300質量部、フェノール系酸化防止剤1～6質量部及びチオエーテル系酸化防止剤12～30質量部を含有し、該ベース樹脂の酢酸ビニル含有量が40質量%以上である組成物の架橋体で導体が被覆されていることを特徴とする絶縁電線。

(2) 前記組成物が、ベース樹脂100質量部に対し12質量部以下のベンゾイミダゾール系酸化防止剤を含有することを特徴とする(1)項記載の絶縁電線。

(3) 前記組成物が、ベース樹脂中にその30質量%以下のエチレン・アクリルゴムを含有することを特徴とする(1)又は(2)項記載の絶縁電線。

(4) 前記金属水和物がシランカップリング剤で表面処理されていることを特徴とする(1)、(2)又は

(3)項記載の絶縁電線。

(5) 前記金属水和物が水酸化マグネシウムであることを特徴とする(1)～(4)項のいずれか1項記載の絶縁電線。

(6) 前記エチレン・酢酸ビニル共重合体の20質量%以上が共重合体の構成成分としての酢酸ビニル成分を3つ以上連続して有する構造のエチレン・酢酸ビニル共重合体であることを特徴とする(1)～(5)項のいずれか1項記載の絶縁電線。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明において導体を被覆し、絶縁体を形成するのに用いられる組成物に含まれる各成分について説明する。まず、本発明におけるベース樹脂と、それに含まれる各成分について説明する。本発明においてベース樹脂は、(a)エチレン・酢酸ビニル共重合体を含んでなり、ほかに必要に応じ(b)ポリオレフィン、(c)エチレンアクリルゴムを含んでもよい。ベース樹脂はその酢酸ビニル含有量が40質量%以上であり、好ましくは50～70質量%である。ベース樹脂の酢酸ビニル含有量が少なすぎると、多量に配合するチオエーテル系酸化防止剤によって導体-絶縁体間の密着力が低下し、絶縁被覆を剥ぎ取り、導体を規定の長さ露出させ、端子等に接続する端末加工工程において問題が発生するが、酢酸ビニル含有量を40質量%以上とすることにより、導体-絶縁体間の密着力の低下が見ら

れず、絶縁電線の難燃性に関する規格であるJIS C 3005の水平燃焼試験や60°傾斜燃焼試験に合格する絶縁電線とすることができる。さらに、酢酸ビニル含有量が60質量%以上の場合には、絶縁電線の難燃性に関する規格であるUL VW-1垂直燃焼試験に合格するものとしてすることができる。

【0008】(a)エチレン・酢酸ビニル共重合体

本発明においてベース樹脂に用いるエチレン・酢酸ビニル共重合体は、ベース樹脂中の酢酸ビニル含有量が上記の割合になるようにして用いる以外は特に制限はなく、2種以上を混合して用いてもよい。エチレン・酢酸ビニル共重合体以外の成分との混合物をベース樹脂として用いる場合には、酢酸ビニル含有量の高いエチレン・酢酸ビニル共重合体を使用し、混合物の酢酸ビニル含有量を上記の割合に調整することができる。また、メルトフローレイト(MFR)が0.1～10g/10分(荷重21.18N(2.16kgf)、温度190℃)のものが好ましい。

【0009】このエチレン・酢酸ビニル共重合体の20質量%以上、好ましくは30～70質量%を、共重合体の構成成分としての酢酸ビニル成分を3つ以上連続して有する構造のものとしてすることにより、さらに組成物の絶縁抵抗を向上させ、吸湿、吸水による絶縁抵抗の低下が少ない絶縁電線とすることができる。エチレン・酢酸ビニル共重合体の構造については、¹³C-NMRスペクトルのピーク面積比から、算出することができ、65～70ppmに酢酸ビニル成分を3つ以上連続して有する構造を示す信号がみられる。このようなエチレン・酢酸ビニル共重合体としては、例えば「レバプレン800HV」「レバプレン700HV」「レバプレン600HV」(いずれも商品名、バイエル社製)などがある。

【0010】(b)ポリオレフィン

本発明においてベース樹脂に用いることのできるポリオレフィンとしては、例えば、超低密度ポリエチレン(VLDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)などのポリエチレン、ポリプロピレン単独重合体(H-PP)、エチレン-プロピレンブロック共重合体(B-PP)、エチレン-プロピレンランダム共重合体(R-PP)や、これらを不飽和カルボン酸やその誘導体で変性したものなどがあげられる。不飽和カルボン酸としては、例えば、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸が用いられ、不飽和カルボン酸の誘導体としては、マレイン酸モノエステル、マレイン酸ジエステル、無水マレイン酸、イタコン酸モノエステル、イタコン酸ジエステル、無水イタコン酸、フマル酸モノエステル、フマル酸ジエステル、無水フマル酸などがある。ポリオレフィンの変性は、例えば、ポリオレフィンと不飽和カルボン酸等をパーオキサイド存在下に溶解、混練することにより、行

うことができる。ポリオレフィンのメルトフローレイト (MFR) は、0.1~10g/10分 (VLDPE、LLDPE、LDPE、MDPE、HDPE: 荷重 21.18N (2.16kgf)、温度 190℃、H-PP、B-PP、R-PP: 荷重 21.18N (2.16kgf)、230℃) のものが好ましい。通常、酢酸ビニル含有量が高いエチレン・酢酸ビニル共重合体を使用した組成物を押出被覆して絶縁電線を製造する場合、押出機ホッパー内や押出機スクリュウ供給部でペレットがブロッキングしたり、押出機ガイドロールで被覆層が潰れたり、損傷したりすることがあるが、ポリオレフィンと混合することにより、これらを緩和したり、防止したりすることができる。ポリオレフィンについても 2 種以上を混合して用いることも可能である。

【0011】(c) エチレン・アクリルゴム

本発明のベース樹脂に用いるエチレン・アクリルゴムとしては、エチレン及びアクリル酸メチルからなる二元系ポリマー、または、エチレン、アクリル酸メチル及びカルボキシル化合物からなる三元系ポリマーが好ましく、このようなものとしては、例えば「ベイマック D」「ベイマック DLS」「ベイマック G」「ベイマック GLS」(いずれも商品名、デュポン社製) などがある。エチレン・アクリルゴムは、(a)、(b)、及び後述する (d)~(g) の成分をバンパリーミキサー、ニーダー、ロールなどの混練装置で溶融混練する場合や、溶融混練した組成物を押出機で押出被覆する場合において、加工性を向上させることを目的として配合する。

【0012】(a) 成分として用いる酢酸ビニル含有量が高いエチレン・酢酸ビニル共重合体は、金属に対する接着性が高いため、溶融した場合に混練装置や押出機スクリュウの金属部分に接着するという問題がある。この結果、混練装置から組成物を排出することが困難になったり、押出機から吐出される組成物の量の変動するため、絶縁電線の被覆層の厚さが一定にならないという問題が発生する場合がある。ベース樹脂にエチレン・アクリルゴムを添加することにより、これらの問題を緩和したり、防止したりすることができる。本発明においてエチレン・アクリルゴムを使用する場合の配合量は、ベース樹脂 100 質量部中において 30 質量%以下、好ましくは 5~15 質量%である。エチレン・アクリルゴムの配合量が 30 質量%を越えると、加熱老化試験後の引張強度残率の増加や引張伸び残率の低下がみられ、特に、UL 150℃の加熱老化試験規格に合格する高い耐熱性を得ることができない。

【0013】(d) 金属水和物

本発明において、難燃剤として用いられる金属水和物としては、特に制限はないが、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水和珪酸アルミニウム、水和珪酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトなどの水酸基あるいは結晶水を有する化合物

があげられる。これらの金属水和物は、単独もしくは 2 種以上組み合わせて使用することができる。また、本発明においてはシランカップリング剤で表面処理した金属水和物を用いることが、良好な引張特性を有する絶縁電線を得ることができるため好ましい。表面処理に用いられるシランカップリング剤としては、通常使用されるものを特に制限なく用いることができるが、アミノ基、メタクリル基、ビニル基、エポキシ基、メルカプト基などの有機官能基を有するシランカップリング剤が好ましく、難燃性、引張特性の点から、ビニル基および/またはエポキシ基を有するシランカップリング剤がさらに好ましい。

【0014】このようなものとしては、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)メチルジメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどがあげられる。シランカップリング剤で表面処理された金属水和物を用いる場合、あらかじめシランカップリング剤で表面処理された金属水和物を組成物に配合してもよいし、未処理もしくは表面処理済みの金属水和物とともにシランカップリング剤を配合し、表面処理を行ってもよい。このときのシランカップリング剤は、表面処理するのに十分な量が適宜加えられるが、具体的には金属水和物に対し 0.1~2.0 質量%が好ましい。

【0015】また、これらの金属水和物の種類については、耐熱性の点から、水酸化マグネシウムが好ましく、このようなものとしては、例えば、「キスマ 5」「キスマ 5A」「キスマ 5B」「キスマ 5J」「キスマ 5LH」「キスマ 5PH」(いずれも商品名、協和化学工業社製) などがある。金属水和物の配合量は、ベース樹脂 100 質量部に対して、150~300 質量部であり、好ましくは 180~240 質量部である。金属水和物の配合量が 150 質量部より少ないと、電気・電子機器の内部配線に使用される絶縁電線に要求される難燃性を得ることができない。一方、金属水和物の配合量が 300 質量部を越えると引張特性が低下するため好ましくない。

【0016】次に (e) フェノール系酸化防止剤、(f) チオエーテル系酸化防止剤について説明する。本発明において (e) フェノール系酸化防止剤及び (f)

チオエーテル系酸化防止剤は、酢酸ビニル含有量が 40 質量%以上であるベース樹脂と (d) 金属水和物を含んでなる組成物に U L 150℃の加熱老化試験規格に合格する高い耐熱性を付与するために使用される。電気・電子機器の内部配線に使用される絶縁電線においては、その生産性の点から、導体を被覆する組成物を電子線架橋法によって架橋することが一般的であり、電子線照射時にパーオキシラジカルやヒドロパーオキサイドが大量に発生することから、酸化防止剤を大量に消費してしまうという問題が起こる。このため、本発明の組成物に添加される酸化防止剤の量は、一般の非架橋組成物に配合される酸化防止剤の 10 倍以上となる。

【0017】(e) フェノール系酸化防止剤

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、トリエチレングリコールビス(3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、1,6-ヘキサンジオールビス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、ペンタエリスリチルテトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、イソオクチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートなどがあり、これらの中でも、絶縁電線に高い耐熱性を付与する点から、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル基もしくは3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル基を2個以上有するものが好ましく、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレートが特に好ましい。本発明におけるフェノール系酸化防止剤の配合量は、ベース樹脂 100 質量部に対し 1~6 質量部、好ましくは 2~4 質量部である。フェノール系酸化防止剤の配合量が 1 質量部より少ないと架橋後の絶縁電線において耐熱性向上の効果がみられない。また、6 質量部を越えると耐熱性向上の効果が飽和したり、架橋阻害により引張強度の低下や加熱老化試験後の引張伸び残率の低下がみられる場合がある。

【0018】(f) チオエーテル系酸化防止剤

チオエーテル系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3,3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)などがあり、これらの中でも、絶縁電線に高い耐熱性を付与する点から、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)が好ましい。本発明におけるチ

オエーテル系酸化防止剤の配合量は、ベース樹脂 100 質量部に対し 12~30 質量部、好ましくは 14~24 質量部である。チオエーテル系酸化防止剤については、液体のものや、30~70℃程度の低融点のものが多く、組成物中における分散性などが向上する反面、多量に配合した場合、一般には組成物の表面に容易に析出し、絶縁電線の外観を損なわせたり、導体-絶縁体間の密着力を低下させたりするという問題がある。しかし本発明においてはベース樹脂の酢酸ビニル含有量を 40 質量%以上とすることにより、チオエーテル系酸化防止剤の析出を抑え、さらに、金属に対する接着性を高くすることができる。したがって本発明においてはチオエーテル系酸化防止剤を多量配合した場合の問題である、絶縁電線の外観不良や導体-絶縁体間の密着力の低下が防止されており、これらの問題を発生させることなく U L 150℃の加熱老化試験規格に合格する高い耐熱性を有する絶縁電線を提供することが可能となった。チオエーテル系酸化防止剤の配合量が 12 質量部より少ないと、架橋後の絶縁電線において、U L 150℃の加熱老化試験規格に合格する高い耐熱性を付与することができない。一方、チオエーテル系酸化防止剤の配合量が 30 質量部を越えると、耐熱性向上の効果が飽和するだけでなく、導体-絶縁体間の密着力が低下したり、要求される難燃性を有するものとしてすることができなくなる場合がある。

【0019】(g) ベンゾイミダゾール系酸化防止剤
本発明においては、併用する他の酸化防止剤の揮発、移行などを防止することを目的として、必要に応じベンゾイミダゾール系酸化防止剤を配合することができる。ベンゾイミダゾール系酸化防止剤としては、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾール、4-メルカプトメチルベンゾイミダゾール、5-メルカプトメチルベンゾイミダゾールやこれらの亜鉛塩などがある。ベンゾイミダゾール系酸化防止剤の配合量は、ベース樹脂 100 質量部に対して、12 質量部以下、好ましくは 4~8 質量部である。ベンゾイミダゾール系酸化防止剤の配合量が 12 質量部を越えると、加熱老化試験後の引張強度残率の増加や引張伸び残率の低下がみられる。

【0020】本発明において導体を被覆する組成物には、絶縁電線、ケーブルなどにおいて、一般的に使用されている各種の添加剤(酸化防止剤、金属不活性剤、紫外線吸収剤、分散剤、顔料など)を本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じ適宜配合することができる。本発明の絶縁電線は、バンバリーミキサー、ニーダー、ロールなどの通常用いられる混練装置で熔融混練した各成分を含む組成物を、通常の電線製造用押出成形機を用いて導体周囲に押出被覆し、その後、その被覆層を架橋することにより製造することができる。架橋の方法は特に制限はなく、化学架橋法でも電子線架橋法でも行うことができるが、生産性の点から、電子線照射による架橋

法が好ましい。本発明の絶縁電線の製造において電子線照射で架橋する場合、電子線の線量は5〜25Mradが好ましく、組成物にメタクリレート系化合物（例えば、トリメチロールプロパントリアクリレートなど）、アリル系化合物（例えば、トリアリルシアヌレートなど）、マレイミド系化合物、ジビニル系化合物などの多官能性化合物を架橋助剤として配合してもよい。

【0021】本発明の絶縁電線の導体径や導体の材質などは特に制限はなく、用途に応じて適宜定められる。絶縁体（被覆層）の厚さも特に制限はなく、通常のもと同様でよい。また、上記した被覆用組成物で形成した絶縁体と導体の間に中間層を設けるなど、被覆層が多層構造のものであってもよい。

【0022】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1〜8及び比較例1〜3

まず、表1に示す割合で各成分を室温にてドライブレンドし、バンバリーミキサーを用いて熔融混練して、絶縁体形成用の各組成物を得た。次に、汎用の電線製造用押出成形機を使用して、得られた組成物を導体径0.48mmφの錫メッキ軟銅線（構成7本/0.16mmφ）上に、厚み0.42mmで押出被覆して、未架橋の絶縁電線を製造し、さらに、この絶縁電線に10Mradの電子線照射を行った。

【0023】なお、表1に示す各成分として、以下のものを使用した。

(01) エチレン・酢酸ビニル共重合体
レバプレ800HV（商品名、バイエル社製）

酢酸ビニル含有量 80質量%

(02) エチレン・酢酸ビニル共重合体
エバフレックスEV40LX（商品名、三井デュボン・ポリケミカル社製）

酢酸ビニル含有量 40質量%

(03) 変性ポリエチレン
アドテックスL6100M（商品名、日本ポリオレフィン社製）

(04) エチレン・アクリルゴム
ベイマックGLS（商品名、デュボン社製）

(05) 水酸化マグネシウム
キスマ5PH（商品名、協和化学工業社製）

(06) フェノール系酸化防止剤
アデカスタブAO-20（商品名、旭電化工業社製）
トリス（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート

(07) チオエーテル系酸化防止剤
アデカスタブAO-412S（商品名、旭電化工業社製）

ペンタエリスリトールテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）

(08) ベンゾイミダゾール系酸化防止剤
ノクラックMB（商品名、大内新興化学工業社製）

2-メルカプトベンゾイミダゾール

(09) 粉末ステアリン酸
さくら（商品名、日本油脂社製）

(10) トリメチロールプロパントリメタクリレート
オグモントT200（商品名、新中村化学工業社製）

10 【0024】得られた電線について、以下の試験を行った。結果を表1に示した。

1) 引張特性試験

得られた絶縁電線の絶縁体の引張強度(MPa)、引張伸び(%)を、標線25mm、引張速度500mm/分で測定した。

引張強度10.3MPa以上、引張伸び100%以上のものを○とした。

2) 耐熱性（加熱老化特性）試験

180℃×7日後の絶縁体の引張強度と引張伸びを測定し、引張強度残率70%以上、かつ引張伸び残率65%以上を満足するものを○とした。引張強度残率は、熱により架橋が進行するため加熱老化試験後は100%を越えることがある。（UL150℃の加熱老化試験）

3) 難燃性試験

JIS C3005の水平燃焼試験、UL VW-1垂直燃焼試験を行い、それぞれ合格したものを○とした。なお、難燃性については、前記2種の燃焼試験の両方に合格する必要はなく、水平燃焼試験において合格であれば難燃性試験に合格とする。

30 4) 端末加工性試験

キャストイングマシンを使用し、絶縁電線の両端の被覆を10mmずつ剥ぎ取った長さ600mmのサンプルを作成した。被覆が除去され、被覆残渣が0.5mm以下のものを○、被覆が除去されなかったり、除去されても、被覆残渣が0.5mmを越えるものや、絶縁電線の長さが600mmにならないものを×とした。被覆除去、絶縁電線の長さは、端末加工工程の作業効率に関係し、被覆残渣の有無は、絶縁電線に端子を接続する場合に接点不良が発生するか否かに関係する。

40 5) 電気特性（水中絶縁抵抗）試験

20℃の水中に絶縁電線50mを1時間浸漬し、導体と水の間に500Vの直流電圧を1分間加え、絶縁抵抗を測定し、1km当りに換算して評価した。換算値が100MΩ・km以上のものは合格レベルである。（JIS C3005の絶縁抵抗試験）

【0025】

【表1】

表1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
組成 (質量%)	(01)エチレン・酢酸ビニル共重合体	40	40	40	40	40	40	60	20
	(02)エチレン・酢酸ビニル共重合体	60	60	60	60	50	50	40	80
	(03)変性ポリエチレン					10			
	(04)エチレン・アクリルゴム						10		
	(05)水酸化マグネシウム	240	240	240	240	240	240	240	240
	(06)フェノール系酸化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2
	(07)チオエーテル系酸化防止剤	20	20	14	28	20	20	20	20
	(08)ベンゾイミダゾール系酸化防止剤		4	4	4	4	4	4	
	(09)粉末ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2
	(10)トリメチロールプロパントリアクリレート	6	6	6	6	6	6	6	6
ベース樹脂((01)~(04))中における酢酸ビニル含有量 (質量%)		56	56	56	56	52	52	64	48
引張特性	評価	○	○	○	○	○	○	○	○
	引張強度(MPa)	10.8	11.2	12.2	10.4	12.4	11.4	12.2	10.6
	引張伸び(%)	140	140	130	160	120	110	120	140
加熱老化 特性 (180℃×7日)	評価	○	○	○	○	○	○	○	○
	引張強度残率(%)	111	119	125	117	116	125	110	107
	引張伸び残率(%)	71	79	69	81	83	73	75	91
難燃性	JIS C3005 水平燃焼試験	○	○	○	○	○	○	○	○
	UL VW-1 垂直燃焼試験	×	×	×	×	×	×	○	×
端末加工性		○	○	○	○	○	○	○	○
電気特性 (水中絶縁抵抗)	20℃×1時間後(MΩ・km)	160	—	—	—	—	—	—	118

(注) — : 試験せず

【0026】

【表2】

表2

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
組成 (質量%)	(01)エチレン・酢酸ビニル共重合体	40	40	
	(02)エチレン・酢酸ビニル共重合体	60	60	80
	(03)変性ポリエチレン			20
	(04)エチレン・アクリルゴム			
	(05)水酸化マグネシウム	240	240	240
	(06)フェノール系酸化防止剤	2	2	2
	(07)チオエーテル系酸化防止剤	8	34	20
	(08)ベンゾイミダゾール系酸化防止剤			
	(09)粉末ステアリン酸	2	2	2
	(10)トリメチロールプロパンリアクリレート	6	6	6
ベース樹脂((01)~(04))中における酢酸ビニル含有量 (質量%)		56	56	32
引張特性	評価	○	×	○
	引張強度(MPa)	12.8	8.8	12.2
	引張伸び(%)	160	180	180
加熱老化 特性 (180°C×7日)	評価	×	○	○
	引張強度残率(%)	177	116	104
	引張伸び残率(%)	25	77	91
難燃性	JIS C3005 水平燃焼試験	○	○	○
	UL VW-1 垂直燃焼試験	×	×	×
端末加工性		○	×	×
電気特性 (水中絶縁抵抗)	20°C×1時間後(MΩ・km)	—	—	68

(注) — : 試験せず

【0027】表1の結果から、本発明例である実施例1~8の絶縁電線は、いずれも、引張特性、加熱老化特性、難燃性、端末加工性及び水中絶縁抵抗が良好であることがわかる。一方、表2の結果から、ベース樹脂の酢酸ビニル含有量が40質量%未満である比較例3と、チオエーテル系酸化防止剤の含有量が30質量%を越える比較例2の絶縁電線は、導体-絶縁体間の密着力が低下するため、端末加工性に問題があることがわかる。比較例3についてはさらに水中絶縁抵抗も試験したが、その値は低く、問題があることがわかる。また、チオエーテル系酸化防止剤の含有量が12質量部未満である比較例1は、加熱老化特性に問題があることがわかる。

*【0028】

30 【発明の効果】本発明の絶縁電線は、高い難燃性、引張特性を有し、UL150°Cの加熱老化試験規格に合格する高い耐熱性を有する。また、導体-絶縁体(被覆層)間の密着性が高く、絶縁被覆を剥ぎとって導体を規定長さ露出させて端子等に接続する端末加工工程における作業性が良好である。本発明の絶縁電線は、これらの優れた特性を有し、かつ、埋立、焼却などの廃棄時において、重金属化合物の溶出や、多量の煙、腐食性ガスの発生がなく、電気・電子機器の内部配線に好適に使用しうる。

*40

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

C08L 23/08

31/04

H01B 7/29

識別記号

FI

C08L 31/04

H01B 7/34

ターコード(参考)

S

B

A

(9)

特開 2 0 0 2 - 4 2 5 7 4

(72) 発明者 岩田 浩治
東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号 古
河電気工業株式会社内
(72) 発明者 齋藤 清
東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号 古
河電気工業株式会社内

F ターム(参考) 4J002 BB061 BF031 DE078 DE148
DE268 DE288 DJ008 EJ046
EJ066 EU067 EU196 EV349
FD076 FD077 FD079 FD138
5G315 CA02 CA03 CB02 CD04 CD14
CD17

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-042574

(43)Date of publication of application : 08.02.2002

(51)Int.Cl.

H01B 7/295
C08K 3/22
C08K 5/13
C08K 5/36
C08K 5/372
C08L 23/08
C08L 31/04
H01B 7/29

(21)Application number : 2000-219732

(71)Applicant : FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE

(22)Date of filing : 19.07.2000

(72)Inventor : HASHIMOTO MASARU
NISHIGUCHI MASAMI
IWATA KOJI
SAITO KIYOSHI

(54) INSULATED WIRE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an insulated wire which is excellent in flame retardancy, tensile and electrical characteristics, used for the internal wiring of electronic equipment and an electrical apparatus, having high heat resistance coming up to UL (Reference Standard for Electrical Wires, Cables and Flexible Cords) 150°C heat aging test specification, and eliminating the elution of a heavy metal compound and the generation of a large quantity of smoke and corrosive gas in the disposal such as landfill and incineration.

SOLUTION: The insulated wire has a conductor coated with the crosslinked body of a composition containing a metallic hydrate of 150-300 pts.wt., a phenolic antioxidant of 1-6 pts.wt., and a thioether-based antioxidant of 12-30 pts.wt. to a base resin of 100 pts.wt. containing a copolymer composed of ethylene and vinyl acetate. The vinyl acetate content of the base resin is 40 wt.% or more.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

- [Claim 1] Insulated wire characterized by containing the metal hydrate 150 - the 300 mass sections, a phenolic antioxidant 1 - 6 mass sections, and the thioether system anti-oxidant 12 - 30 mass sections to the base resin 100 mass section containing an ethylene-vinylacetate copolymer, and covering the conductor with the bridge formation object of the constituent whose vinyl acetate content of this base resin is more than 40 mass %.
- [Claim 2] Insulated wire according to claim 1 with which said constituent is characterized by containing the benzimidazole system antioxidant below 12 mass sections to the base resin 100 mass section.
- [Claim 3] Insulated wire according to claim 1 or 2 with which said constituent is characterized by containing the ethylene-acrylic rubber below the 30 mass % in base resin.
- [Claim 4] Insulated wire according to claim 1, 2, or 3 characterized by carrying out surface treatment of said metal hydrate by the silane coupling agent.
- [Claim 5] Insulated wire of claim 1-4 characterized by said metal hydrate being a magnesium hydroxide given in any 1 term.
- [Claim 6] Insulated wire of claim 1-5 characterized by being the ethylene-vinylacetate copolymer of the structure where more than 20 mass % of said ethylene-vinylacetate copolymer has three or more vinyl acetate components as a constituent of a copolymer continuously given in any 1 term.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the insulated wire which has fire retardancy, outstanding tractive characteristics, and outstanding thermal resistance about the insulated wire used for internal wiring of the electrical and electric equipment, and has neither the elution of a heavy metal compound, nor generating of a lot of smoke and corrosive gas at the time of abandonment of reclamation, incineration, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Various properties, such as fire retardancy, tractive characteristics, and thermal resistance, are demanded of the insulated wire used for internal wiring of the electrical and electric equipment, and the polyolefine compounds which blended the halogen series flame retardant which contains a bromine atom and a chlorine atom in a polyvinyl chloride (PVC) compound or a molecule as the covering material, and these bridge formation objects are used for it. The various problems which arise when the insulated wire using such covering material is discarded in recent years, without carrying out suitable processing are raised. For example, the elution of the plasticizer blended with covering material, or a heavy-metal stabilizer, and when reclamation abandonment is carried out, and incineration abandonment is carried out, the problem of generating of a lot of corrosive gas etc. arises. For this reason, examination of the technique which covers an electric wire with a non halogen fire retarding material without generating of a harmful heavy metal, corrosive halogen system gas, etc. is performed briskly.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The properties (fire retardancy, tractive characteristics, thermal resistance, etc.) required of the insulated wire used for internal wiring of the electrical and electric equipment are prescribed by UL (Reference Standard for Electrical Wires, Cables, and Flexible Cords), JIS, etc., and it is known in the property demanded that coexistence of fire retardancy and tractive characteristics is difficult. When it is going to reconcile fire retardancy and tractive characteristics with the insulated wire which covered the non halogen fire retarding material, there is the approach of using as covering material the constituent which blended red phosphorus as a fire-resistant assistant in addition to the metal hydrate which is a flame retarder. However, in wiring of the present electrical and electric equipment, for the purpose of distinguishing the class and connection, it prints on the surface of insulated wire, or covers with the ingredient colored some kinds of colors. When red phosphorus is blended with covering material, it cannot be colored the color of arbitration including white because of coloring of red phosphorus, and the problem of it becoming impossible to identify surface printing occurs.

[0004] In recent years, the approach of covering a conductor is proposed with the bridge formation object of the constituent which blended so much the metal hydrate by which surface treatment was carried out to the ethylene system copolymer to which the content of polar groups, such as vinyl acetate and acrylic ester, was made to increase by the silane coupling agent as an approach which does not use red phosphorus.

[0005] The bridge formation by an electron ray cross-linking method, a chemistry cross-linking method, etc. of a constituent which cover a conductor currently performed also in the above-mentioned approach is used as what raises the thermal resistance. Especially, it is UL125 degree C (70% or more of tensile strength remaining rates 168 hours after 158 degree-Cx). 65% or more of **** elongation remaining rates, UL150 degree C (168 hours after 180 degree-Cx) In order to consider as the insulated wire which passes heat aging test specification with 65 severe% or more of 70% or more of tensile strength remaining rates, **** elongation remaining rates, etc. It not only constructs a bridge, but the method of raising the thermal resistance is taken by the synergistic effect by using together peroxide decomposition agents, such as radical chain inhibitor, such as an amine system anti-oxidant and a phenolic antioxidant, and a sulfur system anti-

oxidant, the Lynn system anti-oxidant. Also in a fire-resistant insulated wire which covered the bridge formation object of the constituent which blended the halogen series flame retardant with polyolefine, in order to pass heat aging test specification, such as UL125 degree C and UL150 degree C, the approach of using together radical chain inhibitor and a peroxide decomposition agent is taken in many cases. However, it sets to the non halogen fire retardancy insulated wire which covered the bridge formation object of the constituent which blended so much the metal hydrate by which surface treatment was carried out to the ethylene system copolymer to which the content of polar groups, such as vinyl acetate and acrylic ester, was made to increase by the silane coupling agent. Although what passes the heat aging test specification of UL125 degree C is obtained like a fire-resistant insulated wire which covered the bridge formation object of the constituent which blended the halogen series flame retardant with the above-mentioned polyolefine even if it uses together radical chain inhibitor and a peroxide decomposition agent The heat aging test specification of UL150 degree C shall not be passed. This invention offers the insulated wire which is used for internal wiring of an electron and an electrical machinery and apparatus, and has the outstanding fire retardancy, tractive characteristics, thermal resistance, and an electrical property about the insulated wire which solved this problem, and has neither the elution of a heavy metal compound, nor generating of a lot of smoke and corrosive gas at the time of abandonment of reclamation, incineration, etc.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned technical problem was attained by the following invention.

- (1) Insulated wire characterized by containing the metal hydrate 150 - the 300 mass sections, a phenolic antioxidant 1 - 6 mass sections, and the thioether system anti-oxidant 12 - 30 mass sections to the base resin 100 mass section containing an ethylene-vinylacetate copolymer, and covering the conductor with the bridge formation object of the constituent whose vinyl acetate content of this base resin is more than 40 mass %.
- (2) Insulated wire given in (1) term with which said constituent is characterized by containing the benzimidazole system antioxidant below 12 mass sections to the base resin 100 mass section.
- (3) Insulated wire (1) to which said constituent is characterized by containing the ethylene-acrylic rubber below the 30 mass % in base resin, or given in (2) terms.
- (4) Insulated wire of (1), (2), or (3) term publication characterized by carrying out surface treatment of said metal hydrate by the silane coupling agent.
- (5) Insulated wire of (1) - (4) term characterized by said metal hydrate being a magnesium hydroxide given in any 1 term.
- (6) Insulated wire of (1) - (5) term characterized by being the ethylene-vinylacetate copolymer of the structure where more than 20 mass % of said ethylene-vinylacetate copolymer has three or more vinyl acetate components as a constituent of a copolymer continuously given in any 1 term.

[0007]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, a conductor is covered in this invention and each component contained in the constituent used for forming an insulator is explained. First, the base resin in this invention and each component contained in it are explained. In this invention, base resin may also contain (b) polyolefine and (c) ethylene-acrylic rubber in others if needed coming [the (a) ethylene-vinylacetate copolymer]. The vinyl acetate content is more than 40 mass %, and base resin is 50 to 70 mass % preferably. the thioether system antioxidant which will be blended so much if there are too few vinyl acetate contents of base resin -- a conductor, although a problem occurs in the terminal processing process which the adhesion force between - insulators declines, strips off pre-insulation, and a convention of a conductor makes carry out die-length exposure, and is connected to a terminal etc. carrying out a vinyl acetate content to more than 40 mass % -- a conductor -- JIS which is the specification the fall of the adhesion force between - insulators is not seen, but concerning the fire retardancy of insulated wire It can consider as the insulated wire which passes the horizontal firing trial of C3005, and 60-degree inclination combustion test. Furthermore, it is UL which is the specification about the fire retardancy of insulated wire when a vinyl acetate content is more than 60 mass %. A VW-1 perpendicular combustion test shall be passed.

[0008] (a) except using it, as the above [the vinyl acetate content in base resin] boils comparatively the ethylene-vinylacetate copolymer used for base resin in ethylene-vinylacetate copolymer this invention and it becomes, there is especially no limit, and it may mix and use two or more sorts. When using mixture with components other than an ethylene-vinylacetate copolymer as base resin, an ethylene-vinylacetate copolymer with a high vinyl acetate content can be used, and the vinyl acetate content of mixture can be adjusted to the above-mentioned rate. Moreover, the thing for 0.1-10g / 10 minutes (the load of 21.18 Ns (2.16kgf), temperature of 190 degrees C) has a desirable melt flow rate (MFR).

[0009] More than 20 mass % of this ethylene-vinylacetate copolymer, by making 30 - 70 mass % into the thing of structure which has three or more vinyl acetate components as a constituent of a copolymer continuously preferably, the insulation resistance of a constituent can be raised further and the fall of the insulation resistance by moisture absorption and water absorption can consider as little insulated wire. About the structure of an ethylene-vinylacetate copolymer, from the peak area ratio of ¹³C-NMR spectrum, it can compute and the signal which shows the structure of having three or more vinyl acetate components in succession in 65-70 ppm is seen. As such an ethylene-vinylacetate copolymer, there are "liver PUREN 800HV", "liver PUREN 700HV", "liver PUREN 600HV" (all are a trade name and the Bayer make), etc., for example.

[0010] (b) As polyolefine which can be used for base resin in polyolefine this invention, polyethylene, such as super-low density polyethylene (VLDPE), straight chain-like low density polyethylene (LLDPE), low density polyethylene (LDPE), medium density polyethylene (MDPE), and high density polyethylene (HDPE), a polypropylene homopolymer (H-PP), an ethylene-propylene block copolymer (B-PP), an ethylene-propylene random copolymer (R-PP), the thing that denaturalized these with unsaturated carboxylic acid or its derivative are raised, for example. As unsaturated carboxylic acid, a maleic acid, an itaconic acid, and a fumaric acid are used, and there are maleic-acid monoester, diester maleate, a maleic anhydride, itaconic-acid monoester, itaconic-acid diester, itaconic acid anhydride, fumaric-acid monoester, fumarate diester, an anhydrous fumaric acid, etc. as a derivative of unsaturated carboxylic acid, for example. The denaturation of polyolefine can perform polyolefine, unsaturated carboxylic acid, etc. melting and by kneading to the bottom of peroxide existence. The melt flow rate (MFR) of polyolefine has a desirable thing for 0.1-10g / 10 minutes (VLDPE, LLDPE, LDPE, MDPE, the HDPE:load of 21.18 Ns (2.16kgf), the temperature of 190 degrees C, H-PP, B-PP, R-PP: 21.18 Ns (2.16kgf) of loads, 230 degrees C). Usually, although a pellet may block by the inside of an extruder hopper, or the extruder screw feed zone, an enveloping layer may be crushed with an extruder guide roll or it may be damaged when carrying out extrusion covering of the constituent which used the ethylene-vinylacetate copolymer with a high vinyl acetate content and manufacturing insulated wire, these can be eased or prevented by mixing with polyolefine. It is also possible to mix and use two or more sorts also about polyolefine.

[0011] (c) the duality which consists of ethylene and a methyl acrylate as ethylene-acrylic rubber used for the base resin of ethylene-acrylic rubber this invention -- the ternary system polymer which consists of a system polymer or ethylene, a methyl acrylate, and a carboxyl compound is desirable, and "bay Mac D", the "bay Mac DLS", the "bay Mac G", the "bay Mac GLS" (all are trade name and Du Pont make), etc. are one of such things, for example. Ethylene-acrylic rubber is blended for the purpose of raising workability, when carrying out melting kneading of (a), (b), and the component of (d) - (g) mentioned later with kneading equipments, such as a Banbury mixer, a kneader, and a roll, or when carrying out extrusion covering of the constituent which carried out melting kneading with an extruder.

[0012] (a) Since the ethylene-vinylacetate copolymer with the high vinyl acetate content used as a component has the high adhesive property over a metal, when it fuses, it has the problem of pasting the metal part of kneading equipment or an extruder screw. Consequently, since it becomes difficult to discharge a constituent from kneading equipment or the amount of the constituent breathed out from an extruder is changed, the problem that the thickness of the enveloping layer of insulated wire does not become fixed may occur. These problems can be eased or prevented by adding ethylene-acrylic rubber to base resin. The loadings in the case of using ethylene-acrylic rubber in this invention are five to 15 mass % preferably below 30 mass % in the base resin 100 mass section. If the loadings of ethylene-acrylic rubber exceed 30 mass %, the increment in the tensile strength remaining rate after a heat aging test and decline in a **** elongation remaining rate are seen, and the high thermal resistance which passes especially the heat aging test specification which is UL150 degree C cannot be obtained.

[0013] (d) In metal hydrate this invention, as a metal hydrate used as a flame retarder, although there is especially no limit, the compound which has a hydroxyl group or water of crystallization, such as an aluminum hydroxide, a magnesium hydroxide, hydration aluminum silicate, a hydration magnesium silicate, basic magnesium carbonate, and a hydrotalcite, is raised, for example. these metal hydrates are independent -- or two or more sorts can be used, combining. Moreover, since using the metal hydrate which carried out surface treatment by the silane coupling agent in this invention can obtain the insulated wire which has good tractive characteristics, it is desirable. Although what is usually used can be especially used without a limit as a silane coupling agent used for surface treatment, the silane coupling agent which has organic functional groups, such as an amino group, an methacrylic radical, a vinyl group, an epoxy group, and a sulfhydryl group, is desirable, and the silane coupling agent which has a vinyl group and/or an epoxy group from the

point of fire retardancy and tractive characteristics is still more desirable.

[0014] As such a thing, a vinyl tris (beta-methoxyethoxy) silane, Vinyltriethoxysilane, vinyltrimetoxysilane, gamma-(methacryloyl oxypropyl) trimethoxysilane, gamma-(methacryloyl oxypropyl) methyl dimethoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, Gamma-glycidyloxypropyl trimethoxysilane, gamma-glycidoxypropylmethyldietoxysilane, N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-phenyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, etc. are raised. When using the metal hydrate by which surface treatment was carried out by the silane coupling agent, the metal hydrate by which surface treatment was beforehand carried out by the silane coupling agent may be blended with a constituent, a silane coupling agent may be blended with unsettled or a metal hydrate [finishing / surface treatment], and surface treatment may be performed. The silane coupling agent at this time specifically has desirable 0.1 - 2.0 mass % to a metal hydrate, although sufficient amount to carry out surface treatment is applied suitably.

[0015] Moreover, about the class of these metal hydrates, from a heat-resistant point, a magnesium hydroxide is desirable and "Kuisma 5", "Kuisma 5A", "Kuisma 5B", "Kuisma 5J", "Kuisma 5LH", "Kuisma 5PH" (all are a trade name and consonance chemical-industry company make), etc. are one of such things, for example. The loadings of a metal hydrate are the 150 - 300 mass section to the base resin 100 mass section, and are the 180 - 240 mass section preferably. If there are few loadings of a metal hydrate than the 150 mass sections, the fire retardancy required of the insulated wire used for internal wiring of the electrical and electric equipment cannot be acquired. On the other hand, since tractive characteristics will fall if the loadings of a metal hydrate exceed the 300 mass sections, it is not desirable.

[0016] Next, the (e) phenolic antioxidant and (f) thioether system antioxidant are explained. It is used in order that the (e) phenolic antioxidant and (f) thioether system anti-oxidant may give the high thermal resistance which passes the heat aging test specification of UL150 degree C to the constituent which comes to contain the base resin whose vinyl acetate content is more than 40 mass %, and (d) metal hydrate in this invention. In the insulated wire used for internal wiring of the electrical and electric equipment, it is common to construct a bridge with an electron ray cross-linking method from the point of the productivity in the constituent which covers a conductor, and since a peroxy radical and hydroperoxide occur in large quantities at the time of electron beam irradiation, the problem of consuming an antioxidant in large quantities arises. For this reason, the amount of the antioxidant added by the constituent of this invention becomes 10 or more times of the antioxidant blended with the common constituent non-constructing a bridge.

[0017] (e) As a phenolic antioxidant phenolic antioxidant For example, a triethylene glycol-screw (3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate), A 1,6-hexanediol-screw (3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate), Pentaerythrityl-tetrakis (3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate), Octadecyl-3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate, 1, 3, 5-trimethyl -2, 4, 6-tris (3, 5, - G t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene, Tris (3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl) isocyanurate, There is iso octyl-3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate etc. What has two or more 3 and 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl radical or 3, and 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl radicals from the point which gives high thermal resistance also in these to insulated wire is desirable. Especially tris (3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl) isocyanurate is desirable. the loadings of the phenolic antioxidant in this invention -- the base resin 100 mass section -- receiving -- 1 - 6 mass section -- it is 2 - 4 mass section preferably. If there are few loadings of a phenolic antioxidant than 1 mass section, the effectiveness of heat-resistant improvement will not be seen in the insulated wire after bridge formation. Moreover, if 6 mass sections are exceeded, the effectiveness of heat-resistant improvement may be saturated, or the fall of tensile strength and decline in the **** elongation remaining rate after a heat aging test may be seen by bridge formation inhibition.

[0018] (f) as a thioether system anti-oxidant thioether system anti-oxidant -- dilauryl -3 and 3' - thiodipropionate, dimyristyl -3, and 3' - thiodipropionate, distearyl -3, and 3' -- the point which there are - thiodipropionate, pentaerythritol tetrakis (3-laurylthio propionate), etc., and gives high thermal resistance also in these to insulated wire to pentaerythritol tetrakis (3-laurylthio propionate) is desirable. the loadings of the thioether system anti-oxidant in this invention -- the base resin 100 mass section -- receiving -- 12 - 30 mass section -- it is 14 - 24 mass section preferably. the case where it blends so much while the dispersibility [there are many things of a liquid and things of an about 30-70-degree C low-melt point point, and] in a constituent etc. improved about the thioether system antioxidant -- general -- the front face of a constituent -- easy -- depositing -- hurting the appearance of insulated wire **** -- a conductor -- there is a problem of reducing the adhesion force between - insulators. However, by carrying out the vinyl acetate

content of base resin to more than 40 mass % in this invention, a deposit of a thioether system antioxidant can be suppressed and the adhesive property over a metal can be further made high. therefore, the poor appearance of insulated wire which is a problem at the time of carrying out abundant combination of the thioether system antioxidant in this invention and a conductor -- the fall of the adhesion force between - insulators was prevented, and it became possible to offer the insulated wire which has the high thermal resistance which passes the heat aging test specification of UL150 degree C, without generating these problems. If there are few loadings of a thioether system antioxidant than 12 mass sections, in the insulated wire after bridge formation, the high thermal resistance which passes the heat aging test specification of UL150 degree C cannot be given. if the loadings of a thioether system antioxidant exceed 30 mass sections on the other hand -- the effectiveness of heat-resistant improvement not only being saturated but a conductor -- there is a case where the adhesion force between - insulators does not decline, or it stops having the fire retardancy demanded.

[0019] (g) In benzimidazole system antioxidant this invention, a benzimidazole system antioxidant can be blended if needed for the purpose of preventing volatilization of other antioxidants used together, shift, etc. As a benzimidazole system anti-oxidant, 2-mercapto benzimidazole, 2-mercaptomethyl benzimidazole, 4-mercaptomethyl benzimidazole, 5-mercaptomethyl benzimidazoles, these zinc salt, etc. exist. The loadings of a benzimidazole system anti-oxidant are 4 - 8 mass section preferably below 12 mass sections to the base resin 100 mass section. If the loadings of a benzimidazole system antioxidant exceed 12 mass sections, the increment in the tensile strength remaining rate after a heat aging test and decline in a **** elongation remaining rate will be seen.

[0020] In insulated wire, a cable, etc., various kinds of additives (an antioxidant, metal deactivator, an ultraviolet ray absorbent, a dispersant, pigment, etc.) currently generally used can be suitably blended with the constituent which covers a conductor in this invention in the range which does not spoil the purpose of this invention if needed. the constituent containing each component in which the insulated wire of this invention carried out melting kneading with kneading equipments with which it is usually used, such as a Banbury mixer, a kneader, and a roll, -- the usual extruding press machine for electric-wire manufacture -- using -- a conductor -- it can manufacture by carrying out extrusion covering and constructing a bridge over a perimeter in the enveloping layer after that. Although especially a limit does not have the approach of bridge formation and it can carry out also with a chemistry cross-linking method or an electron ray cross-linking method, the cross-linking method by the electron beam irradiation from the point of productivity is desirable. When constructing a bridge by electron beam irradiation in manufacture of the insulated wire of this invention, the dosage of an electron ray has desirable 5 - 25Mrad, and polyfunctional compounds, such as methacrylate system compounds (for example, trimethylolpropane triacrylate etc.), allyl compound system compounds (for example, triaryl SHIANU rate etc.), a maleimide system compound, and a divinyl system compound, may be blended with a constituent as a bridge formation assistant.

[0021] the conductor of the insulated wire of this invention -- especially a limit has neither a path nor the quality of the material of a conductor, and it is suitably set according to an application. There is also no thickness of an insulator (enveloping layer), it is the same as that of the usual thing, and that of especially a limit is good. Moreover, an enveloping layer, such as preparing an interlayer between the insulators and conductors which were formed with the above-mentioned constituent for covering, may be the thing of multilayer structure.

[0022]

[Example] Hereafter, based on an example, this invention is further explained to a detail.

examples 1-8 and the examples 1-3 of a comparison -- the dryblend of each component was first carried out at the room temperature with a rate shown in Table 1, melting kneading was carried out using the Banbury mixer, and the class product for insulator formation was obtained. next, the constituent which used the general-purpose extruding press machine for electric-wire manufacture, and was obtained -- a conductor -- on the tinning annealed copper wire (configuration 7 / 0.16mmphi) of 0.48mm of diameters phi, extrusion covering was carried out by the thickness of 0.42mm, an insulated wire non-constructed a bridge was manufactured, and electron beam irradiation of 10Mrad(s) was further performed to this insulated wire.

[0023] In addition, the following were used as each component shown in Table 1.

(01) Ethylene and vinyl acetate copolymer liver PUREN 800HV (a trade name, Bayer make)

Vinyl acetate content 80 mass % (02) ethylene and vinyl acetate copolymer Eve FREX EV40LX (a trade name, the Mitsui E. I. du Pont de Nemours poly chemical company make)

Vinyl acetate content 40 mass % (03) denaturation polyethylene ADTEX L6100M (a trade name, Japanese polyolefine company make)

- (04) Ethylene acrylic rubber bay Mac GLS (a trade name, Du Pont make)
 (05) Magnesium-hydroxide KISUMA 5PH (a trade name, consonance chemical-industry company make)
 (06) Phenolic antioxidant ADEKA stub AO-20 (a trade name, Asahi Denka Kogyo K.K. make)
 Tris (3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl) isocyanurate (07) thioether system anti-oxidant ADEKA stub AO-412S (a trade name, Asahi Denka Kogyo K.K. make)
 Pentaerythritol tetrakis (3-laurylthio propionate)
 (08) Benzimidazole system antioxidant NOKURAKKU MB (a trade name, Ouchi Shinko Chemical industrial company make)
 2-mercapto benzimidazole (09) powder stearin acid Sakura (a trade name, Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make)
 (10) Trimethylolpropanetrimethacrylate OGUMONTO T200 (a trade name, Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make)

[0024] The following trials were performed about the obtained electric wire. The result was shown in Table 1.

- 1) the tensile strength (MPa) of the insulator of tractive-characteristics test profit **** insulated wire and **** elongation (%) were measured by part for marked-line [of 25mm], and speed-of-testing/of 500mm. The thing of 10.3 or more MPas of tensile strength and 100% or more of **** elongation was made into O.
- 2) The tensile strength and **** elongation of an insulator seven days after 180 degrees-C [of heat-resistant (heating aging property) trials] x were measured, and what satisfies 70% or more of tensile strength remaining rates and 65% or more of **** elongation remaining rates was made into O. Since, as for a tensile strength remaining rate, bridge formation advances with heat, after a heat aging test may exceed 100%. (Heat aging test of UL150 degree C)
- 3) Fire-resistant sex test JIS The horizontal firing trial of C3005, UL The VW-1 perpendicular combustion test was performed and what passed, respectively was made into O. In addition, it is not necessary to pass said two sorts of combustion tests [both], and about fire retardancy, if it is success in a horizontal firing trial, it will consider as success at the fire-resistant sex test.
- 4) The terminal workability test casting machine was used and the sample with a die length of 600mm which stripped off covering of the both ends of insulated wire every 10mm was created. Even if covering was removed, and O and covering were removed in the thing 0.5mm or less, and covering residue became or was removed, that to which covering residue exceeds 0.5mm, and the thing from which the die length of insulated wire is not set to 600mm were made into x. When, as for the existence of covering residue, the die length of covering removal and insulated wire connects a terminal to insulated wire with regards to the working efficiency of a terminal processing process, it is related to whether a contact fault occurs.
- 5) It was immersed in underwater [of 20 degrees C of electrical property (water abortion marginal resistance) trials] in 50m of insulated wire for 1 hour, the direct current voltage of 500V was applied for 1 minute between a conductor and water, and insulation resistance was measured, and it converted into per km and evaluated. The reduced property of the thing of 100 or more M omega-km is success level. (Insulation resistance test of JIS C3005)

[0025]

[Table 1]

表1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
組成 (質量%)	(01)エチレン・酢酸ビニル共重合体	40	40	40	40	40	40	60	20
	(02)エチレン・酢酸ビニル共重合体	60	60	60	60	50	50	40	80
	(03)変性ポリエチレン					10			
	(04)エチレン・アクリルゴム						10		
	(05)水酸化マグネシウム	240	240	240	240	240	240	240	240
	(06)フェノール系酸化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2
	(07)チオエーテル系酸化防止剤	20	20	14	28	20	20	20	20
	(08)ベンゾイミダゾール系酸化防止剤		4	4	4	4	4	4	
	(09)粉末ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2
	(10)トリメチロールプロパントリアクリレート	6	6	6	6	6	6	6	6
ベース樹脂((01)~(04))中における酢酸ビニル含有量 (質量%)		56	56	56	56	52	52	64	48
引張特性	評価	○	○	○	○	○	○	○	○
	引張強度(MPa)	10.8	11.2	12.2	10.4	12.4	11.4	12.2	10.6
	引張伸び(%)	140	140	130	160	120	110	120	140
加熱老化 特性 (180℃×7日)	評価	○	○	○	○	○	○	○	○
	引張強度残率(%)	111	119	125	117	116	125	110	107
	引張伸び残率(%)	71	79	69	81	83	73	75	91
難燃性	JIS C3005 水平燃焼試験	○	○	○	○	○	○	○	○
	UL VW-1 垂直燃焼試験	×	×	×	×	×	×	○	×
端末加工性		○	○	○	○	○	○	○	○
電気特性 (水中絶縁抵抗)	20℃×1時間後(MΩ・km)	160	—	—	—	—	—	—	118

(注) — : 試験せず

[0026]

[Table 2]

表2

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
組成 (質量%)	(01)エチレン・酢酸ビニル共重合体	40	40	
	(02)エチレン・酢酸ビニル共重合体	60	60	80
	(03)変性ポリエチレン			20
	(04)エチレン・アクリルゴム			
	(05)水酸化マグネシウム	240	240	240
	(06)フェノール系酸化防止剤	2	2	2
	(07)チオエーテル系酸化防止剤	8	34	20
	(08)ベンゾイミダゾール系酸化防止剤			
	(09)粉末ステアリン酸	2	2	2
	(10)トリメチロールプロパントリアクリレート	6	6	6
ベース樹脂((01)~(04))中における酢酸ビニル含有量 (質量%)		56	56	32
引張特性	評価	○	×	○
	引張強度(MPa)	12.8	8.8	12.2
	引張伸び(%)	160	180	180
加熱老化 特性 (180℃×7日)	評価	×	○	○
	引張強度残率(%)	177	116	104
	引張伸び残率(%)	25	77	91
難燃性	JIS C3005 水平燃焼試験	○	○	○
	UL VW-1 垂直燃焼試験	×	×	×
端末加工性		○	×	×
電気特性 (水中絶縁抵抗)	20℃×1時間後(MΩ・km)	—	—	68

(注) — : 試験せず

[0027] From the result of Table 1, each insulated wire of the examples 1-8 which are examples of this invention is understood that tractive characteristics, a heating aging property, fire retardancy, terminal workability, and water abortion marginal resistance are good. the insulated wire of the example 2 of a comparison with which the example 3 of a comparison whose vinyl acetate content of base resin is under 40 mass %, and the content of a thioether system antioxidant exceed 30 mass % from the result of Table 2 on the other hand -- a conductor -- since the adhesion force between - insulators declines, it turns out that a problem is in terminal workability. Although water abortion marginal resistance was also further examined about the example 3 of a comparison, the value is low and it turns out that there is a problem. Moreover, it turns out that the example 1 of a comparison whose content of a thioether system antioxidant is under 12 mass sections has a problem in a heating aging property.

[0028]

[Effect of the Invention] The insulated wire of this invention has high fire retardancy and tractive characteristics, and has the high thermal resistance which passes the heat aging test specification of UL150 degree C. moreover, a conductor -- the adhesion between - insulators (enveloping layer) is high, and the workability in the terminal processing process which strips off pre-insulation, is made to carry out convention die-length exposure of the conductor, and is connected to a terminal etc. is good. The insulated wire of this invention has these outstanding properties, and neither the elution of a heavy metal compound nor generating of a lot of smoke and corrosive gas is at the time of abandonment of reclamation, incineration, etc., and it can be used suitable for internal wiring of the electrical and electric equipment.

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.